



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05182763 A**(43) Date of publication of application: **23.07.93**

(51) Int. Cl.

**H05B 33/14**  
**C09K 11/00**  
**C09K 11/06**  
**H05B 33/10**

(21) Application number: **04000878**(22) Date of filing: **07.01.92**(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **HATASAWA TAKENOBU**  
**HIDAKA TAKAHIRO**

**(54) MANUFACTURE OF ELECTROLUMINESCENT  
 ELEMENT USING ORGANIC CRYSTAL**

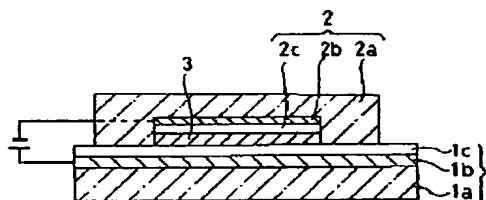
the like can be obtained by crystallizing the luminous  
 layer 3 at a high level.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To provide a manufacturing method of an organic electroluminescent element which can maintain a high brightness luminescence at the level suitable for a plane light source of a large area, stably for a long period.

**CONSTITUTION:** An anode side substrate 1 composed of a base material 1a, a transparent electrode 1b for anode, and a hole transport layer 1c; and a cathode side substrate 2 composed of a base material 2a, a metallic electrode 2b for cathode, and an electron transport layer 2c; are connected through a clearance of 0.10 $\mu$ m between the substrates 1 and 2, and after a solution of a luminous material which consists of an organic compound is filled into the clearance by utilizing a capillary phenomenon, the solution is crystallized to form a luminous layer 3. The luminous layer 3 can be formed at the final process of the luminous element manufacturing, and no thermal damage is given when the electrodes 1b and 2b are subjected to vacuum-evaporation. An organic electroluminescent element which hardly receives a damage of the heat and



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182763

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/00

11/06

H 0 5 B 33/10

F 6917-4H

Z 6917-4H

審査請求 未請求 請求項の数8(全11頁)

(21)出願番号

特願平4-878

(22)出願日

平成4年(1992)1月7日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 島沢 剛信

茨城県つくば市二の宮4-8-3-3-102

(72)発明者 日高 敬浩

茨城県つくば市大曾根2200

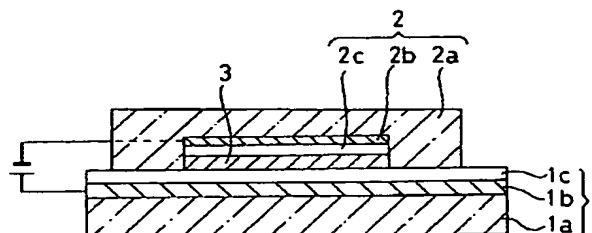
(54)【発明の名称】 有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 大面積の面状光源に適する程度に長期間安定して高輝度の発光を維持できる有機電界発光素子の製造方法を提供すること。

【構成】 基材1aと陽極用透明電極1b及び正孔輸送層1cから構成される陽極側基板1と、基材2aと陰極用金属電極2b及び電子輸送層2cから構成される陰極側基板2との間に、0.10μmの間隙を介して両基板1、2を接合し、毛細管現象を利用してこの間隙に有機化合物から成る発光材料の融液を充填した後、これを結晶化して発光層3を形成する。発光素子製造の最終工程で発光層3を形成できて、電極1b、2b蒸着の際の熱的ダメージを受けることなく、また高結晶化して熱等のダメージを受け難い有機電界発光素子が得られる。

1:陽極側基板  
1a:陽極側基板の基材  
1b:陽極用透明電極  
1c:正孔輸送層  
2:陰極側基板  
2a:陰極側基板の基材  
2b:陰極用金属電極  
2c:電子輸送層  
3:発光層



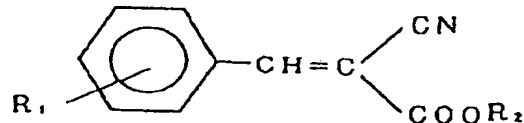
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が発光波長を透過する一對の基板間に、正孔輸送層と有機化合物より成る発光層とを備えた電界発光素子の製造方法において、陰極電極が予め形成された陰極側基板と、陽極電極と上記正孔輸送層が予め順次形成された陽極側基板とを形成面どうしが向い合い、かつ、形成面どうしが $1\mu\text{m}$ 以下の均一な間隙を持つように接合すると共に、得られた接合体の端部を上記発光層を構成する有機化合物の融液に浸してこの融液を毛細管現象により上記間隙に浸透充填させた後、

充填された上記有機化合物を結晶化させることを特徴とする有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法。

【請求項2】陰極側基板と陽極側基板の間に $1\mu\text{m}$ 以下のスペーサーを介在させてこれ等基板間に $1\mu\text{m}$ 以下の均一な間隙を形成することを特徴とする請求項1記載の有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法。

【請求項3】上記陰極側基板と陽極側基板の少なくとも一方が深さ $1\mu\text{m}$ 以下の凹部を有し、この凹部形成面を内面側として両基板を接合することによりこれ等基板間



(式中、 $\text{R}_1$  は炭素数1～4のアルコキシ基またはフェニル基を表し、 $\text{R}_2$  は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を表す。)

【請求項8】陰極側基板が陰極電極と電子輸送層とを備えていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低電圧で高輝度の発光をする有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法に係り、特に、その製造途上における加熱処理温度や溶剤処理により発光層の受けるダメージが少なく、長期間に亘り低電圧で高い発光輝度が維持できる有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電界発光素子は従来からよく知られており、一般には2つの電極間に正孔輸送層と発光層とを備え、正孔輸送層を通じて陽極電極から供給される正孔と他方の陰極電極から供給される電子とが上記発光層と正孔輸送層の界面で再結合して一重項励起子を生成し上記発光層が発光する。

【0003】そして、上記電界発光素子の発光効率を高めるためには、電子や正孔等の電荷注入効率、電荷輸送効率、一重項励起子生成確率、及び、一重項励起子の発光遷移確率等を高めることが重要であり、例えば、陰極

\*に $1\mu\text{m}$ 以下の均一な間隙を形成することを特徴とする請求項1記載の有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法。

【請求項4】間隙に有機化合物が充填された上記接合体を部分的に加熱すると共にその加熱領域を順次移動させてゾーンメルトすることにより上記有機化合物を結晶化させることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法。

【請求項5】上記有機化合物が可視領域に蛍光を示し、かつ、 $90\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲に融点を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法。

【請求項6】上記有機化合物が $120\sim 160^\circ\text{C}$ の範囲に融点を有することを特徴とする請求項5記載の有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法。

【請求項7】上記有機化合物が、下記構造式(1)に示されたケイ皮酸エステル誘導体により構成されていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法。

## 【化1】

電極から電子を適切に発光層に輸送すると共に、正孔輸送層から輸送された正孔が一重項励起子生成に関与せず発光層を透過して陰極へ移動することを防止する電子輸送層を上記発光層と陰極電極の間に設け、一重項励起子生成確率を向上して発光効率を高めた電界発光素子も知られている。

【0004】ところで、このような電界発光素子としては、従来、発光層に硫化セレンや硫化亜鉛等の無機系蛍光体を用いた無機系の電界発光素子が一般的であったが、近年、発光層として有機色素を利用して発光させる有機電界発光素子が提案されるに至った(特開昭59-194393号公報参照)。

【0005】そして、このような有機電界発光素子を製造する方法として、例えば上記特開昭59-194393号公報においては、蒸着法により電極間に正孔輸送層(正孔インジェクション帯域)と有機色素よりなる発光層とを順次設け、これに電圧を印加し、少なくとも $9\times 10^{-5}$ (W/W)に及ぶ電力転換効率をもって25V以下で発光する電界発光(エレクトロルミネッセンス)素子を得る方法が提案されている。

【0006】また、特開平2-255789号公報には、真空蒸着法もしくは塗布法により、陽極、正孔輸送層(正孔インジェクション帯域)、発光層、正孔阻止層、陰極の順、もしくはこの逆に順次積層して発光素子を得る方法が記載されており、いずれの場合にも電極は

3

真空蒸着等の蒸着法により設けられる。その際、発光層にナフタレン誘導体を用いることにより低電圧でも効率のよい発光が得られ十分な輝度を有する有機電界発光(エレクトロルミネッセンス)素子が得られる。

【0007】更に、特開平2-223188号公報にはキャストリング法やスピンコート法などの湿式製膜法により、正孔輸送材料(正孔インジェクション帯域)と発光材料の混合物層、もしくは電子輸送材料と発光材料の混合物層を陽極上に形成し、次いで陰極を蒸着して発光素子を得る方法が記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、白熱灯、蛍光灯あるいは発光ダイオード等の点状又は線状光源と異なり、大面積の面状光源として上記有機電界発光素子の実用化を図るためには、この有機電界発光素子が長期間に亘って安定して高輝度の発光を維持する必要がある。

【0009】しかしながら、上述した特開昭59-194393号公報、特開平2-255789号公報、及び、特開平2-255789号公報に記載された有機電界発光素子においては、いずれも大面積の面状光源に適する程度に長期間安定して高輝度の発光を維持することができなかった。

【0010】そして、この原因は、素子を構成する材料の他にその製造工程に由来していると考えられ、発光層の成膜方法に起因する膜構造、特に、特開平2-223188号公報記載の湿式法による場合は発光層内部に残留する溶剤や結着剤がその原因に、そして陽極電極または陰極電極成膜の際の熱がその原因になっている。

【0011】すなわち、上記特開昭59-194393号公報、特開平2-255789号公報、及び、特開平2-255789号公報に記載されたいずれの有機電界発光素子もその発光層が蒸着もしくは湿式法により成膜されているため、その膜構造がアモルファスになる場合がほとんどであった。このため、実用に値する輝度を得る電圧を印加した際に生ずる発光に寄与しない熱エネルギー及び陽極電極からの発熱により、構成材料である有機化合物が容易に動いてしまうので、最適な膜構造が維持できなかった。それゆえ、電圧印加により電荷の注入及び輸送効率が低下し、これに伴い抵抗値が増大し、さらに駆動電圧の上昇及びジュール発熱の増大などを引き起こし、長期間安定して高い輝度の発光を維持できない問題点があった。

【0012】例えば、特開昭59-194393号公報記載の有機電界発光素子においては、実用に適する高い発光輝度を得るために20V以上という高い電圧を要し、この高電圧が素子構成材料である有機化合物にダメージを与えるため、電荷注入効率、電荷輸送効率及び一重項励起子生成確率の低下が生じてその抵抗値が増大する。そして、駆動電圧の上昇とジュール発熱の増大を引

4

き起こし、これらの現象に基づいてついには素子自体の破壊をもたらす、従って、長時間安定して高輝度の発光を維持できない問題点があった。

【0013】一方、特開平2-223188号公報記載の湿式成膜法による場合においては、適用された溶剤分子が形成された膜中に取り込まれてしまう。そして、この溶剤分子は真空加熱乾燥などで容易に除去できるものでないため膜中に残留し通電による輝度低下などの劣化を促進させてしまう。また、発光層と正孔輸送層、発光層と電子輸送層のように二以上の層を上記湿式成膜法により形成した場合、後に形成した層の内部に含まれる溶剤がその前に形成された層を浸食してしまい、やはり通電による輝度低下などの劣化を促進する。更に、ピンホールを回避するために混入された結着材により発光効率が低下する。

【0014】また、上述した有機電界発光素子は、いずれも陽極電極-有機化合物層(単層もしくは、電荷移動層を含む2層または3層)-陰極電極をこの順番もしくはこの逆に順次積層する必要があり、しかも、陽極電極と陰極電極はいずれも蒸着法により成膜されるため金属もしくは無機化合物を数100度以上の温度で耐熱性の弱い有機化合物上に蒸着することを避けることができない。その際、有機化合物が受ける熱的ダメージにより発光効率の低下や発光寿命の低下を初期段階において既にもたらしめていたことになり、その製造当初から輝度の低下を生じていたと考えられる。

【0015】本発明はこの様な問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、製造途上における加熱処理温度や溶剤処理により発光層の受けるダメージが少なく、長期間に亘り低電圧で高い発光輝度が維持できる有機結晶を用いた電界発光素子の製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するために手段】このような事情に鑑みて鋭意検討した結果、本発明者等は予め電極を形成した基板どうしを1μm以下の均一な間隙をもって接合し、発光材料の有機化合物をその間隙に融液法にて充填し、かつ、その有機化合物を結晶化することにより低電圧において効率よく、長期に亘って安定して発光する素子が得られることを見出し、更に、ある特定のケイ皮酸エステル誘導体を用いることにより10V以下という極低電圧においても効率よく好ましい発光を示すことを見出して本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち、請求項1に係る発明は、少なくとも一方が発光波長を透過する一対の基板間に、正孔輸送層と有機化合物より成る発光層とを備えた電界発光素子の製造方法を前提とし、陰極電極が予め形成された陰極側基板と、陽極電極と上記正孔輸送層が予め順次形成された陽極側基板とを形成面どうしが向い合い、かつ、形成面どうしが1μm以下の均一な間隙を持つように接

合すると共に、得られた接合体の端部を上記発光層を構成する有機化合物の融液に浸してこの融液を毛細管現象により上記間隙に浸透充填させた後、充填された上記有機化合物を結晶化させることを特徴とするものである。

【0018】このような技術的手段において陰極側基板と陽極側基板の間隙は上記発光層の厚みを決定するもので、この間隙は1 $\mu$ m以下、好ましくは0.01 $\mu$ m以上1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.01 $\mu$ m以上0.1 $\mu$ m以下である。上記値が0.01 $\mu$ m以下では良好な結晶薄膜を得ることが困難であり、また、1 $\mu$ m以上では発光層の発光閾値電圧が数十V以上となり大面積の面状光源として実用的ではない。また、0.10 $\mu$ m以上では膜厚増に対し駆動電圧の上昇を要求されるが最高発光輝度は余り改善されないため、上記間隙の値はより好ましくは0.10 $\mu$ m以下が望ましい。

【0019】なお、両基板間に1 $\mu$ m以下の一定の厚みを有するスペーサーを介在させることにより両基板間の間隙を均一に構成することができる。

【0020】請求項2に係る発明はこのような技術的背景に基づいてなされており、請求項1に係る発明を前提とし、陰極側基板と陽極側基板の間に1 $\mu$ m以下のスペーサーを介在させてこれ等基板間に1 $\mu$ m以下の均一な間隙を形成することを特徴とするものである。

【0021】この場合、上記スペーサーとしては、フィルムでも、接着剤などでも、粒径の揃ったビーズ及びビーズと接着剤の混合物などでも良く、所望の領域において一定の間隔を保てるものであるのなら任意である。

【0022】また、陽極側基板と陰極側基板のいずれか一方もしくは両方の基板において深さ1 $\mu$ m以下の凹部を予め設けておくことにより、両基板間の間隙を均一に構成することができる。

【0023】請求項3に係る発明はこのような技術的根拠に基づいてなされており、請求項1に係る発明を前提とし、陰極側基板と陽極側基板の少なくとも一方が深さ1 $\mu$ m以下の凹部を有し、この凹部形成面を内面側として両基板を接合することによりこれ等基板間に1 $\mu$ m以下の均一な間隙を構成することを特徴とするものである。

【0024】この場合、凹部はエッチングにより形成することができ、例えば、陽極側基板と陰極側基板のいずれかの基板としてガラス基材を使用し、フォトリソグラフィによりマスクパターンを形成したガラス基材に対し5～10wt%の珪弗化水素酸水溶液を用いてエッチングし凹部を形成することができる。

【0025】また、この間隙に充填させた上記有機化合物はこれを融点以上に加熱して熔融させた後、冷却固化することにより結晶化することができ、連続的な温度分布を有する加熱装置内を通過させることにより比較的緩

やかに降温させて高結晶化させることが望ましい。

【0026】請求項4に係る発明はこのような技術的根拠に基づいてなされており、請求項1～3記載の製造方法を前提とし、間隙に有機化合物が充填された上記接合体を部分的に加熱すると共にその加熱領域を順次移動させてゾーンメルトすることにより上記有機化合物を結晶化させることを特徴とするものである。

【0027】具体的には、温度の異なる円筒状ヒーターを直列配列して連続的な温度分布を有するゾーンメルト装置を構成し、その中央部を上記接合体を往復させることにより接合体の加熱領域を順次移動させ、比較的緩やかに昇温及び降温させて有機化合物の結晶化を行うことができる。降温速度としては10℃/hour以下が望ましく、特に好ましくは3℃/hour以下である。

【0028】なお、この際、加熱温度が200℃を越えると正孔輸送層や電子輸送層にダメージを与えることがあるため上記有機化合物は200℃以下の融点を有することが望ましく、好ましくは150℃以下である。一方、融点が90℃未満の有機化合物では発光素子駆動時に結晶構造を維持することができないため90℃以上の融点を有することが望ましく、長期間の駆動に対し安定に結晶構造を維持するためには120℃以上が好ましい。

【0029】請求項5及び6に係る発明はこのような技術的根拠に基づいてなされており、請求項5に係る発明は請求項1～4に係る発明を前提とし、上記有機化合物が可視領域に蛍光を示し、かつ、90～200℃の範囲に融点を有することを特徴とし、一方、請求項6に係る発明は請求項5に係る発明を前提とし、上記有機化合物が120～160℃の範囲に融点を有することを特徴とするものである。

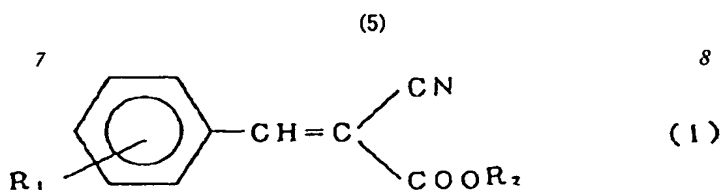
【0030】このような有機化合物としては、ピレン、ペリレン、ペリレン誘導体類、ペリノン誘導体類、アントラセン、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、ポルフィリン類等、従来公知の材料が例示でき、これらのうちから上記融点を有する化合物を選択して適用することができる。

【0031】なお、特定のケイ皮酸エステル誘導体を上記発光層を構成する有機化合物として適用した場合には10V以下の極低電圧で高輝度の発光が可能となり、より安定して長期間の駆動が可能になる。

【0032】請求項7に係る発明はこのような技術的根拠に基づいてなされており、請求項1～6に係る発明を前提とし、上記有機化合物が、下記構造式(1)に示される特定のケイ皮酸エステル誘導体で構成されることを特徴とするものである。

【0033】

【化2】



(式中、R<sub>1</sub> は炭素数1～4のアルコキシ基またはフェニル基を表し、R<sub>2</sub> は炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を表す。) このようなケイ酸エステル誘導体の具体例としては、2-シアノ-3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン酸メチル、2-シアノ-3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン酸エチル、2-シアノ-3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン酸プロピル、2-シアノ-3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン酸イソプロピル、2-シアノ-3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン酸ブチル、2-シアノ-3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン酸イソブチル、2-シアノ-3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン酸フェニル、2-シアノ-3-(2-エトキシフェニル)-2-プロペン酸メチル、2-シアノ-3-(2-エトキシフェニル)-2-プロペン酸エチル、2-シアノ-3-(2-エトキシフェニル)-2-プロペン酸プロピル、2-シアノ-3-(2-エトキシフェニル)-2-プロペン酸イソプロピル、2-シアノ-3-(2-エトキシフェニル)-2-プロペン酸ブチル、2-シアノ-3-(2-エトキシフェニル)-2-プロペン酸イソブチル、2-シアノ-3-(2-エトキシフェニル)-2-プロペン酸フェニル、2-シアノ-3-(3-メトキシフェニル)-2-プロペン酸メチル、2-シアノ-3-(3-メトキシフェニル)-2-プロペン酸エチル、2-シアノ-3-(3-メトキシフェニル)-2-プロペン酸プロピル、2-シアノ-3-(3-メトキシフェニル)-2-プロペン酸イソプロピル、2-シアノ-3-(3-メトキシフェニル)-2-プロペン酸ブチル、2-シアノ-3-(3-メトキシフェニル)-2-プロペン酸イソブチル、2-シアノ-3-(3-メトキシフェニル)-2-プロペン酸フェニル、2-シアノ-3-(3-エトキシフェニル)-2-プロペン酸メチル、2-シアノ-3-(3-エトキシフェニル)-2-プロペン酸エチル、2-シアノ-3-(3-エトキシフェニル)-2-プロペン酸プロピル、2-シアノ-3-(3-エトキシフェニル)-2-プロペン酸イソプロピル、2-シアノ-3-(3-エトキシフェニル)-2-プロペン酸ブチル、2-シアノ-3-(3-エトキシフェニル)-2-プロペン酸イソブチル、2-シアノ-3-(3-エトキシフェニル)-2-プロペン酸フェニル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸メチル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸エチル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸プロピル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸イソプロピル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸ブチル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸イソブチル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸フェニル等が挙げられる。

プロペン酸プロピル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸イソプロピル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸ブチル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸イソブチル、2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸フェニル、2-シアノ-3-(4-エトキシフェニル)-2-プロペン酸メチル、2-シアノ-3-(4-エトキシフェニル)-2-プロペン酸エチル、2-シアノ-3-(4-エトキシフェニル)-2-プロペン酸プロピル、2-シアノ-3-(4-エトキシフェニル)-2-プロペン酸イソプロピル、2-シアノ-3-(4-エトキシフェニル)-2-プロペン酸ブチル、2-シアノ-3-(4-エトキシフェニル)-2-プロペン酸イソブチル、2-シアノ-3-(4-エトキシフェニル)-2-プロペン酸フェニル等が挙げられる。

【0034】また、本発明に係る陽極側基板としてはガラス基材等の基材上に、陽極電極とこの陽極電極から注入される正孔の輸送を効率的に行う正孔輸送層とを備えるものが使用できる。

【0035】一方、陰極側基板としてはガラス基材等の基材上に陰極電極を備えるものが使用できる。

【0036】なお、陽極側基板と陰極側基板のうち光を取り出す側については発光波長が透過し得る透明性を必要とする。

【0037】本発明に係る陽極側基板の基材及び陰極側基板の基材としては、例えば、ソーダライムガラス、硼珪酸ガラス等のガラス基板、シリコンウエハもしくはポリカーボネート、アクリル、エポキシ等の合成樹脂基板等が使用できる。但し、均一な厚みの発光層を確保し良好な発光を得るために基板の面精度は±5 nm以下が望ましい。

【0038】また、本発明に係る陽極電極としては、正孔を効率よく注入できるものが好ましく、例えば、SnO<sub>2</sub>、InO<sub>2</sub>、またはITOなどの透明電極、もしくは、金またはニッケルから成る半透明電極などの従来公知の電極がいずれも使用可能である。

【0039】次に、本発明に係る正孔輸送層は電場を与えられた電極間において陽極からの正孔を適切に効率よく陰極側へ伝達することができる正孔伝達化合物により構成される。このような正孔伝達化合物のうち無機化合物としては、例えば、B(硼素)をドーピングしたP型のアモルファスシリコン薄膜が使用でき、また、有機化合物としては、例えば、特開昭59-194393号公

報の第5～6頁及び米国特許第4175960号の第13～14欄に解説されているものなどが使用できる。

【0040】また、これらの正孔伝達化合物の好ましい具体例としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワドリフェニル、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、N, N, N, -トリ(*p*-トリル)アミンなどの芳香族アミン系化合物が挙げられる。

【0041】この正孔輸送層は、常法に従って、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の方法から使用する材料に従って選択した最適な方法により形成すればよい。

【0042】一方、陰極側基板の基材上に設けられる陰極電極は、電子を効率よく注入できる金属の薄膜から構成されることが好ましく、例えば、Mg、Al、Ag、In、Li、Na、などの仕事関数の小さな金属を使用して真空蒸着法、スパッタリング法等の方法で形成できる。陰極電極は300オングストローム以上の厚みを有するものが好ましい。

【0043】なお、陰極側基板は、陰極から流入する電子を発光層に効率的に輸送すると共に正孔が電子と再結合せずに発光層を透過して陰極に流出することを防いで一重項励起子生成確率を向上させ従って発光効率を向上する電子輸送層を、上記陰極電極上に備えることが望ましい。

【0044】請求項8に係る発明はこのような技術的背景に基づいてなされたもので、請求項1～7に係る発明を前提とし、陰極側基板が陰極電極と電子輸送層とを備えることを特徴とするものである。

【0045】この電子輸送層は、電場を与えられた電極間において陽極からの正孔をブロックし、陰極からの電子を適切に効率よく陰極側へ伝達することができる電子伝達化合物により形成される。このような電子伝達化合物のうち無機化合物としては、例えば、P(燐)をドーピングした*n*型のアモルファスシリコン薄膜、もしくはCdS(*n*型)、CdSe(*n*型)、ZnS(*n*型)、ZnSe(*n*型)などの化合物半導体薄膜等が使用でき、また、有機化合物としては、例えば、アミノ基またはその誘導体を有するトリフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾ等の各種染料及び顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、シアニン色素、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン等が挙げられる。

【0046】この電子輸送層は、常法に従って、例え

ば、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等から、適用される材料により最適な方法を選択して形成することができる。

【0047】

【作用】請求項1に係る発明によれば、陰極電極が予め形成された陰極側基板と、陽極電極と上記正孔輸送層が予め順次形成された陽極側基板とを形成面どうしが向い合い、かつ、形成面どうしが1μm以下の均一な間隙を持つように接合すると共に、得られた接合体の端部を上記発光層を構成する有機化合物の融液に浸してこの融液を毛细管現象により上記間隙に浸透充填させた後、充填された上記有機化合物を結晶化させているため、素子製造の最終工程において上記発光層を形成することが可能となり従来法による電極蒸着工程時における高熱の影響を受けず、しかも溶媒や結着剤が不要になると共に、駆動の際の熱的ダメージを受け難く、従って長期間に亘って安定した膜構造を維持することが可能となる。

【0048】また、請求項2に係る発明によれば、陰極側基板と陽極側基板の間に1μm以下のスペーサーを介在させてこれ等基板間に1μm以下の均一な間隙形成しており、一方、請求項3に係る発明によれば、陰極側基板と陽極側基板の少なくとも一方が深さ1μm以下の凹部を有し、この凹部形成面を内面側として両基板を接合することによりこれ等基板間に1μm以下の均一な間隙を形成しているため、均一な厚みの発光層を形成することが可能になって発光むらのない電界発光素子を得ることができる。

【0049】更に、請求項4に係る発明によれば、間隙に有機化合物が充填された上記接合体を部分的に加熱すると共にその加熱領域を順次移動させてゾーンメルトすることにより上記有機化合物を結晶化させているため、比較的緩やかに降温させて高結晶化した発光層を形成することができ、長期間の駆動に耐えて安定した構造の膜形成が可能となる。

【0050】また、請求項5に係る発明によれば、上記有機化合物が可視領域に蛍光を示し、かつ、90～200℃の範囲に融点を有しており、一方、請求項6に係る発明によれば、上記有機化合物が120～160℃の範囲に融点を有しているため、正孔輸送層や電子輸送層に熱的ダメージを与えることなく、かつ、長期間の駆動に対し安定な結晶構造を維持することが可能となる。

【0051】また、請求項7に係る発明によれば、上記有機化合物が構造式(1)に示される特定のケイ皮酸エステル誘導体で構成されるため、10V以下の極低電圧で高輝度の発光を生じ、従って、長期間の駆動にも拘らず電界発光素子が受けるダメージを低く抑えて安定した輝度の発光を持続させることが可能となる。

【0052】更に、請求項8に係る発明によれば、陰極側基板が電子輸送層を備えるため一重項励起子生成確率が向上して発光効率を向上させることが可能となる。



## 【0053】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。

【実施例1】図1に示すように、基材1aと陽極用透明電極1b及び正孔輸送層1cから構成される陽極側基板1と、基材2aと陰極用金属電極2b及び電子輸送層2cから構成される陰極側基板2との間に、発光層3を形成して有機電界発光素子を求めた。以下、各層の材料とその形成方法を順次説明する。

『陽極側基板1の基材1a及び陽極用透明電極1b』陽極側基板1の基材1a及び陽極用透明電極1bには松崎真空株式会社製のITO膜を施した硼珪酸ガラス基板を用いた。ITO面内でのシート抵抗値の平均値は約10Ω/sqであった。使用前に、所望のパターンに15wt%塩酸水溶液にてエッチングした後、純水にて洗浄し次いでエタノールの蒸気洗浄を行いクリーンオープンにて100℃×10Hr乾燥したものをを用いた。

『正孔輸送層1cの形成』予めゾーンメルティング法により精製した材料を蒸発源に用い、陽極用透明電極1b上に下記の条件で正孔輸送層を形成した。

【0054】使用材料：N，N'-ジフェニル-N，N'-(3-メチルフェニル)-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミン

背圧：5.0×10<sup>-7</sup> torr以下

加熱温度：170℃～190℃

蒸着レート：1～10オングストローム/s

膜厚：700オングストローム

『陰極側基板の基材2a』有機化合物を結晶化する際に生じる熱歪を軽減するために、基材2aは陽極側の基材1aと同じ材質のものを使用した。

【0055】そして、フォトリソグラフィによりマスクパターンを形成し、5wt%の珪弗化水素酸水溶液を用いてエッチングを施した。エッチングレートは200オングストローム/minで、深さ2.80μmの凹部を形成した。

『陰極用金属電極2bの形成』純度99.99%以上の材料を蒸発源に用い、真空蒸着装置にて電子線加熱法により下記の条件で金属電極を形成した。

【0056】使用材料：Al

背圧：5.0×10<sup>-7</sup> torr以下

フィラメント電流：50～70mA

蒸着レート：1～10オングストローム/s

膜厚：3000オングストローム

電極形状：(基材2aに凹部を形成したものと同一パターンのマスクを用い、凹部と同一形状に形成)

『電子輸送層2cの形成』下記条件により、陰極金属電極2b上に同一パターンのマスクを用いてグロー放電分解法によるアモルファスシリコン薄膜を形成した。

【0057】基板温度：200℃～350℃

成膜装置：容量結合平行平板電極型

使用材料：シラン(SiH<sub>4</sub>)及びジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

励起周波数：13.56MHz

成長レート：シラン(SiH<sub>4</sub>)に対しジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)の混合比を0.3ppm～0.5ppmとし、かつ、成長レートが1～5オングストローム/sなるように全体のガス導入量を調節した。

【0058】膜厚：24000オングストローム

この結果、上記凹部の深さは約0.10μmになった。

『陽極側基板1と陰極側基板2との接合』陽極側基板1と陰極側基板2とをVACSEAL社の接着剤を用いて、図2の断面説明図及び図3の平面説明図に示したように接合して基板接合体10を求めた。両基板1及び2の間には上記凹部によって構成される約0.10μmの間隙から成る発光充填領域5が形成されている。

【0059】なお、本実施例ではスペーサーを使用することなく接合したが、スペーサーを使用して接合することもでき、この場合の説明断面図と平面説明図を図8及び図9に示す。図8及び9において4は厚さ約0.9μmのスペーサーを示し、このスペーサー4により両基板1及び2の間隙を約1.00μm以下に均一に保ち、発光材料充填領域5を構成している。

『発光層(ケイ皮酸エステル誘導体)3の形成』DMSO(ジメチルスルフォキシド)、クロロホルム、エタノールなどの有機溶媒により再結晶精製を行った後、真空クリーンオープンにて溶媒を除去し、次いでゾーンメルティング法を用いて精製固化した2-シアノ-3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン酸エチルからなる発光材料3を、図4に示す融液充填装置のヒーター21上にセットすると共に、上記基板接合体10をクリップ20を使用して上記発光材料3の表面に端部が接触する位置に吊り下げた。

【0060】次いで、トラップ22を介して真空吸引して装置内を真空排気すると共にヒーター21で120℃に加熱して発光材料3を熔融することにより該基板接合体10の発光材料充填領域5内に上記発光材料3を充填した。

【0061】続いて発光材料3が充填された上記基板接合体10を融液充填装置より取り出し、融液の侵入口をエポキシなどの樹脂又はパテなどで塞いで発光材料3を封止した。

【0062】次に、図5に示したゾーンメルト装置を用いて発光材料3の結晶化を行った。すなわち、直列に配列された3つの円筒状電気炉31、32、33を制御し、ゾーンメルト装置内での基板接合体10の移動方向に対して0.5～2.5℃/mmの温度勾配を形成し、基板接合体10をクリップ34で吊り下げて、0.3～5.0mm/hourの昇温及び降温度度速度でこのゾーンメルト装置内を往復させ、発光材料を熔融した後固化させて結晶化させた。

【0063】こうして求めた有機電界発光素子に対して、陽極用透明電極1b側をプラス、陰極用金属電極2b側をマイナスとして、8Vの電圧を印加したところ、電流密度65mA/cm<sup>2</sup>を示し、415nmの波長にて550cd/m<sup>2</sup>の発光を示した。

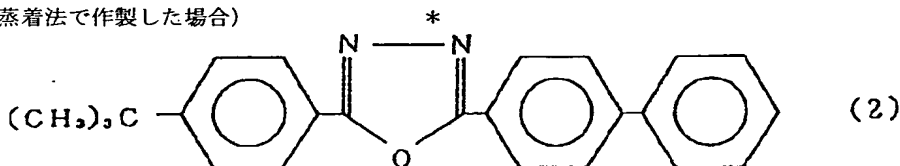
【実施例2】発光層材料3として2-シアノ-3-(2-エトキシフェニル)-2-プロペン酸エチルを用い、電子輸送層2cを設けず、及び、陰極側基材2aのエッチング部の深さを4000オングストロームとした以外は実施例1と同様にして素子を作成した(図6参照)。

【0064】こうして求めた有機電界発光素子に対して、陽極用透明電極1b側をプラス、陰極用金属電極2b側をマイナスとして10Vの電圧を印加したところ、電流密度78mA/cm<sup>2</sup>を示し、420nmの波長にて50cd/m<sup>2</sup>の発光を示した。

【実施例3】発光材料3として2-シアノ-3-(2-エトキシフェニル)-2-プロペン酸イソブチルを用いた以外は実施例1と同様にして素子を作成した。

【0065】こうして求めた有機電界発光素子に対して、陽極用透明電極1b側をプラス、陰極用金属電極2b側をマイナスとして、8Vの電圧を印加したところ、電流密度65mA/cm<sup>2</sup>を示し、418nmの波長にて550cd/m<sup>2</sup>の発光を示した。

【比較例1】(蒸着法で作製した場合)



背圧: 5.0 × 10<sup>-7</sup> torr以下

加熱温度: 130℃~150℃

蒸着レート: 1オングストローム~10オングストローム

膜厚: 700オングストローム

『陰極用金属電極2bの形成』純度99.99%以上の材料を蒸発源に用い、上記電子輸送層2cを形成した真空蒸着装置と同一の装置内で、真空をブレイクすることなく電子線加熱法にて下記の条件で陰極用金属電極2bを形成した。

【0068】使用材料: Mg

背圧: 5.0 × 10<sup>-7</sup> torr以下

フィラメント電流: 30~35mA

蒸着レート: 1オングストローム~10オングストローム

膜厚: 1500オングストローム

電極面積: 0.25cm<sup>2</sup> (マスクを用いて5mm×5mmの正形状に形成)

こうして求めた有機電界発光素子に対して、陽極用透明電極1b側をプラス、陰極用金属電極2b側をマイナス

\*『陽極側基板1の基材1a、陽極用透明電極1b、正孔輸送層1c』陽極側基材1a、陽極用透明電極1b、正孔輸送層1cは実施例1と同様に求めた。

『発光層(ケイ皮酸エステル誘導体)3の形成』予め溶媒からの再結晶により精製した材料を蒸発源に用い、上記正孔輸送層1cを形成した真空蒸着装置と同一の装置内で、真空をブレイクすることなく上記正孔輸送層1c上に下記の条件で発光層3を形成した。

【0066】使用材料: 2-シアノ-3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペン酸エチル

背圧: 5.0 × 10<sup>-7</sup> torr以下

加熱温度: 100℃~130℃

蒸着レート: 1オングストローム~10オングストローム

膜厚: 700オングストローム

『電子輸送層2cの形成』予め、ゾーンメルティング法により精製した下記構造式(2)で示されるオキサジアゾール誘導体を材料として使用し、この材料を蒸発源に配置し、上記発光層3を形成した真空蒸着装置と同一の装置内で、真空をブレイクすることなく上記発光層3上に下記の条件で電子輸送層1cを形成した。

【0067】

【化3】

として6Vの電圧を印加したところ、電流密度75mA/cm<sup>2</sup>を示し、570nmの波長にて600cd/m<sup>2</sup>の発光を示した。

【比較例2】発光材料としてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを用い下記条件で発光層3を形成したこと、及び電子輸送層2cを設けないこと以外は、比較例1と同様にして素子を作成した。発光層の作成条件は以下の通りである。

【0069】背圧: 5.0 × 10<sup>-7</sup> torr以下

40 加熱温度: 155℃~165℃

蒸着レート: 3オングストローム~9オングストローム

膜厚: 700オングストローム

こうして求めた有機電界発光素子に対して、陽極用透明電極1b側をプラス、陰極用金属電極2b側をマイナスとして14Vの電圧を印加したところ、電流密度40mA/cm<sup>2</sup>を示し、520nmの波長にて350cd/m<sup>2</sup>の発光を示した。

『確認』実施例1及び比較例1、2について長時間発光させた場合の発光輝度を経時的に図7に示す。

50 【0070】図7に示したグラフ図の結果から、比較例

1の電界発光素子の発光輝度が発光時間の経過と共に指数関数的に低下するのに対し、本発明に係る実施例1の電界発光素子の発光輝度は変化することなく、ほぼ一定に維持されており、安定して長時間高輝度の発光を保つことが確認できる。

#### 【0071】

【発明の効果】請求項1～6に係る発明によれば、素子製造の最終工程において上記発光層を形成することが可能となり従来法による電極蒸着工程時における高熱の影響を受けず、しかも溶媒や結着剤が不要になると共に、長期間に亘って安定した膜構造を維持することが可能となる。

【0072】従って、大面積の面状光源として長期間安定して発光を継続させることができる効果を有する。

【0073】また、請求項7に係る発明によれば、10V以下の極低電圧で高輝度の発光を生じ、従って、長時間の駆動にも拘らず電界発光素子が受けるダメージを低く抑えて安定した輝度の発光を継続させることが可能になるため、より一層長期間安定して発光を継続させることができる効果を有する。

【0074】更に、請求項8に係る発明によれば、一重項励起子生成確率が向上して発光効率を向上させることができるため、電界発光素子にダメージを与えることなく高輝度の発光が可能となり一層長期間安定して発光を継続させることができる効果を有する。

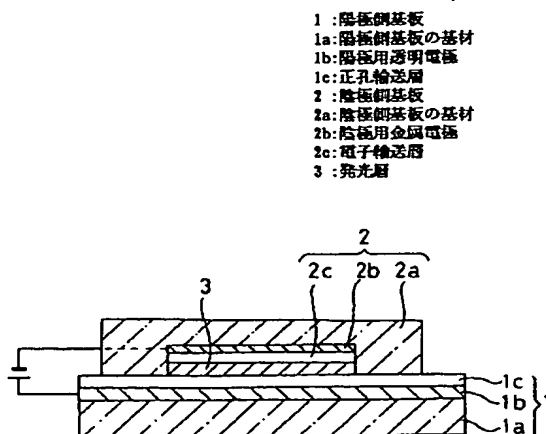
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る電界発光素子の断面説明図。

【図2】本発明の実施例に係る基板接合体の断面説明図。

【図3】本発明の実施例に係る基板接合体の平面説明図。

【図1】



図。

【図4】本発明の実施例に係る融液充填装置の説明図。

【図5】本発明の実施例に係るゾーンメルト装置の説明図。

【図6】本発明の他の実施例に係る電界発光素子の断面説明図。

【図7】実施例及び比較例の経時的発光輝度を示すグラフ。

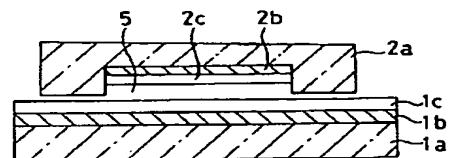
【図8】本発明の実施例に係る基板接合体の断面説明図。

【図9】本発明の実施例に係る基板接合体の平面説明図。

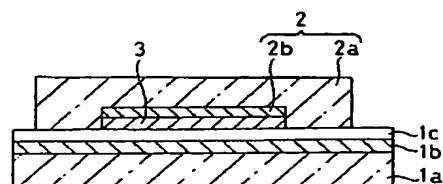
#### 【符号の説明】

- 1 陽極側基板
- 1 a 陽極側基板の基材
- 1 b 陽極用透明電極
- 1 c 正孔輸送層
- 2 陰極側基板
- 2 a 陰極側基板の基材
- 2 b 陰極用金属電極
- 2 c 電子輸送層
- 3 発光層
- 5 発光材料充填領域
- 10 基板接合体
- 20 クリップ
- 21 ヒーター
- 22 トラップ
- 31 円筒状電気炉
- 32 円筒状電気炉
- 33 円筒状電気炉
- 34 クリップ

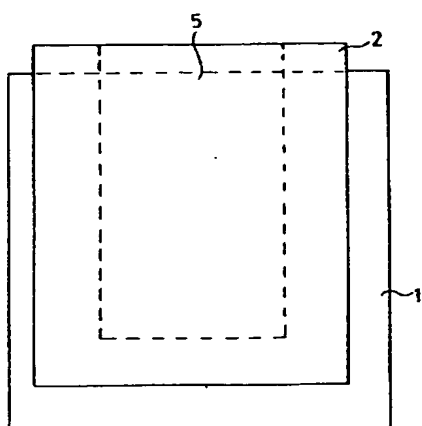
【図2】



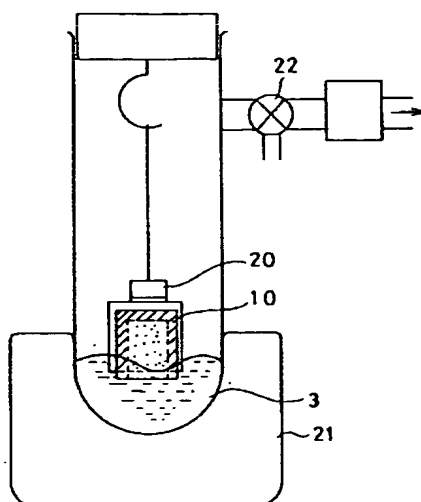
【図6】



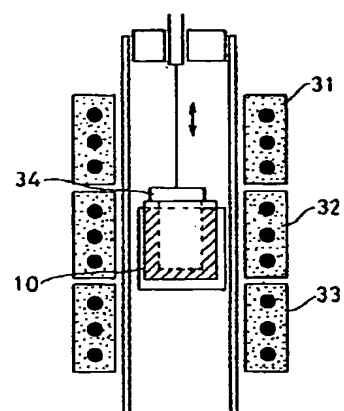
【図3】



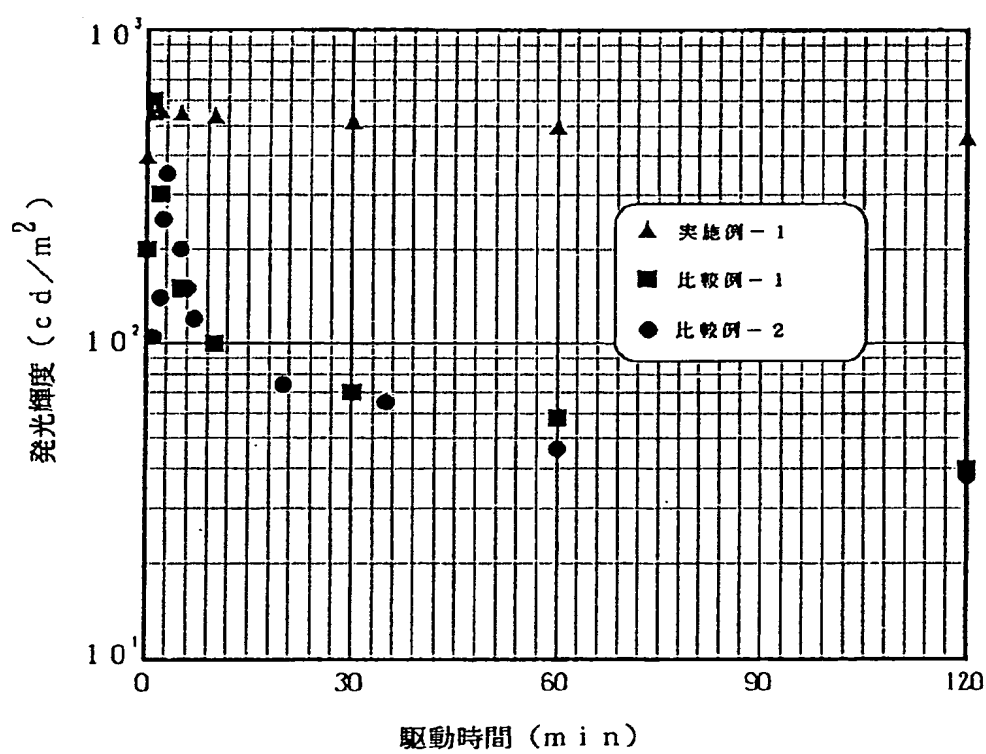
【図4】



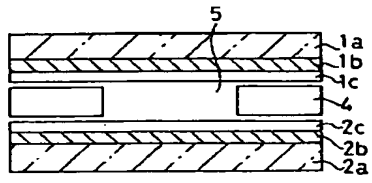
【図5】



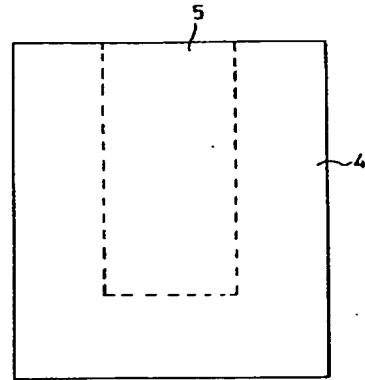
【図7】



【図 8】



【図 9】



THIS PAGE BLANK (USPTO)